

PROCESS FOR THE PREPARATION OF FATTY ACID POLYESTER

Patent Number: KR9210520
Publication date: 1992-12-04
Inventor(s): JONG HA-YOL (KR); LEE SU-JONG (KR); KIM HO (KR); KIM SOK-JU (KR); LEE TAE-SONG (KR); YUN SONG-U (KR)
Applicant(s): CHEIL SUGAR CO LTD (KR)
Requested Patent: KR9210520
Application Number: KR19890007462 19890531
Priority Number (s): KR19890007462 19890531
IPC Classification: C08B7/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

The sucrose fatty acid polyester is produced by (a) reacting a fatty acid potassium salt, a sucrose and a potassium carbonate with an anhydrous methanol, (b) raising the temp. of the reactant, and refluxing the methanol for 30-60 min., (c) removing at least 90 % of the methanol on the condition of 25-45 deg.C, 20-80 mmHg vacuum degree and 250-350 rpm agitation velocity, (d) removing the residual methanol on the condition of 45-65 deg.C, 0-25 mmHg vacuum degree and 350-550 rpm agitation velocity, and (e) reacting the removed reactant with a soy bean oil fatty acid methyl ester on the condition of 110-150 deg.C, 0.5-3 deg.C/min and at most 20 mmHg for 1-3 hrs.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁵ C08B 7/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1992년 12월 04일 특 1992-0010520
(21) 출원번호 (22) 출원일자	특 1989-0007462 1989년 05월 31일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	특 1990-0018142 1990년 12월 20일
(73) 특허권자	제일제당주식회사 안시환		
(72) 발명자	서울특별시 중구 태평로 2가 150 정하열 서울특별시 서초구 상호가든아파트 1동 501호 이수정 서울특별시 송파구 장실주공아파트 506동 508호 김석주 서울특별시 서초구 방배동 784-14 김호 서울특별시 송파구 방이동 삼익아파트 203동 1206호 이태성 서울특별시 송파구 가락동 749 85-403 윤성우 서울특별시 관악구 신림2동 98-342 임석재		
(74) 대리인	임석재		

심사관 : 이정우 (핵
자공보 제3061호)

(54) 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

첨부한 도면은 반응시간에 따른 지방산 메틸 에스테르 잔류량의 변화를 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 슈크로오스의 하이드록실 그룹에 지방산 메틸에스테르를 트랜스에스테르화시켜 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것으로, 좀더 구체적으로는 슈크로오스, 지방산 알칼리염과 포타슘카보네이트를 동시에 메탄올에 용해하여 환류시킨 다음, 반응물이 완전히 용융된 후에 메탄올을 제거하고 지방산 메틸에스테르를 첨가하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다. 슈크로오스 지방산 에스테르는 스넬(Snell)에 의하여 처음으로 개발되었으며, 슈크로오스에 결합되어 있는 지방산 부분은 친유성을 띠게 되고, 에스테르결합을 하지 않은 하이드록실 그룹은 친수성을 띠어서 계면활성제로 사용되어 왔다. 또한 슈크로오스가 갖고 있는 8개의 하이드록실 그룹과 지방산 분자와의 에스테르화 정도를 조절함으로써 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance)의 조절이 가능하므로 사용 목적에 적합한 계면활성제를 제조할 수 있다. 8개의 하이드록실 그룹과 지방산 분자와의 에스테르화 정도를 증가시키에 따라 친유성이 강해지고 특히, 5개 이상의 하이드록실 그룹이 지방산과 에스테르결합을 한 슈크로오스 지방산 폴리에스테르는 유자로서의 사용이 가능하게 되며 체내에서 흡수되지 않기 때문에 저 칼로리 유자로서도 사용된다.

이러한 슈크로오스 지방산 에스테르의 합성에는 디메틸 포름아마이드와 같은 용매를 사용하여 슈크로오스와 지방산을 동시에 용해하고 트랜스 에스테르화를 진행시키는 방법을 사용하여 왔지만, 이 방법은 슈크로오스 지방산 에스테르의 정제후에도 독성이 심각한 용매가 잔존하게 되는 단점이 있었다. 따라서 용매를 사용하지 않고 계면활성제를 도입하여 친수성인 슈크로오스와 친유성인 지방산 메틸에스테르를 하나의 계에서 연결시켜 트랜스 에스테르화 반응시키는 방법이 사용되고 있으며, Feuge(1970)는 사슬길이

가 지방산 메틸 에스테르와 거의 유사한 지방산 알칼리염이 존재한다면 슈크로오스도 용융되어 지방산 메틸 에스테르와 반응할 수 있다고 하였다. 이러한 지방산 알칼리 염의 사용은 반응물들을 균일한 상태로 만들어 주어 반응물들 상호간의 반응기 위치를 가까워 지게 하는 작용을 한다.

상술한 바와같이 지방산 알칼리 염을 사용하는 방법으로서 미국특허 제3,963,699호에서는 슈크로오스, 지방산 메틸에스테르, 촉매등 반응물에 섞여 있는 지방산 포타슘 염을 95℃로 가열하여 용융시키는 방법을 기재하고 있으며, 미국 특허 제4,334,061호에서는 반응물을 110~180℃의 고온으로 가열하여 용융상태로 만들 후 반응시키는 방법을 기재하고 있다. 그러나 이러한 방법은 가열하여 지방산 알칼리 염을 용융시킬 때 슈크로오스가 고온에 의해 열변성이 일어날 위험성이 있을 뿐만 아니라 슈크로오스와 반응하여 슈크레이트 이온을 형성하는데 사용되어야 할 염기성 촉매가 미량의 수분이 존재할 경우에 지방산 메틸 에스테르와 반응하여 지방산 알칼리 염을 형성함으로써 초기 반응물의 점도가 상승하여 반응성이 크게 떨어지고 수분의 양에 따라 적정 촉매량의 수준이 유지되지 못하여 수율이 떨어지는 단점이 있었다.

또한, 미국 특허 제4,611,055호에서는 지방산 알칼리 염을 90~110℃에서 가열하여 용융시킨 후, 슈크로오스, 지방산 메틸 에스테르와 포타슘 카보네이트를 넣어서 160℃에서 반응시키는 방법을 기재하고 있으나, 이 방법 역시 지방산 알칼리 염을 용융시키는데 상당한 시간과 에너지가 소비될 뿐 아니라 미국 특허 제3,693,699호와 마찬가지로, 불필요하게 많은 양의 촉매사용에 의해 과량의 지방산 알칼리 염이 생성되어 반응성이 저하되며 경제적으로도 비효율적인 결과를 초래하게 되는 단점이 있었다.

따라서, 본 발명자들은 슈크로오스와 지방산 메틸에스테르를 균일상으로 만들기 위해 사용하는 지방산 알칼리염을 메탄올에 용해시켜 슈크로오스와 혼합시킴으로서 가열용융에 의한 슈크로오스의 열변성을 방지할 수 있고 혼합효과를 극대화시킬 수 있으며, 또한 촉매인 포타슘 카보네이트를 메탄올에 용해시켜 사용함으로써 슈크로오스로부터 쉽게 슈크레이트 음이온을 생성시켜 단시간에 고수율의 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 합성하는 방법을 발명하여 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은 반응물의 균일한 혼합을 위하여 고온의 가열을 피하고 슈크로오스, 지방산 알칼리 염, 염기성 촉매를 메탄올에 용해시켜 환류함으로써 반응물에 지방산 알칼리 염이 미분화되어 혼합될 수 있도록 하였고 또한 본 반응이 시작되기 이전에 염기성 촉매가 지방산 메틸에스테르와 반응하는 것을 방지하기 위하여 메탄올 환류가 끝나고 증류에 의해 메탄올을 완전히 제거한 후 지방산 메틸 에스테르를 첨가하여 반응을 진행하였다. 지방산 메틸에스테르의 사용에 있어서도 또한 미국 특허 제4,334,061호 및 제4,518,772호에서는 디스프로포션레이션(Disproportionation)을 방지하기 위하여 슈크로오스 지방산 모노, 디에스테르를 만든후 지방산 메틸에스테르를 첨가하는 방법, 즉 초기반응 산물에 다시 과량의 지방산 메틸에스테르를 첨가하여 본 반응을 진행시켰으나, 이는 과량 첨가시 진공이 파괴되어 반응성이 저하되며, 실제로 과량의 지방산 메틸 에스테르를 첨가후 슈크로오스와 당량비가 1 : 10~ 1 : 16으로 실제반응되는 당량수보다 상당히 많이 첨가된 반면, 본 발명에서는 포타슘 카보네이트를 메탄올에서 충분히 환류시켜 메톡사이드 음이온의 생성을 원활히 하여 슈크로오스로부터 슈크레이트 음이온이 용이하게 생성되도록 함으로써 최소량의 지방산 메틸에스테르로 고수율의 슈크로오스 폴리에스테르를 제조할 수 있는 것이다. 실제로 본 발명에서는 초기단계에 지방산 메틸에스테르를 첨가하고 중간에 진공을 파기하는 일이 없이 반응시키므로 반응성이 높고 지방산 메틸에스테르 사용량도 슈크로오스와 당량비가 1 : 8.2정도의 적은량으로 98% 이상의 높은 수율을 얻을 수 있었다.

슈크로오스 지방산 폴리에스테르가 생성되기 위해서는 포타슘카보네이트에서 생성된 메톡사이드 음이온이 슈크로오스로부터 프로톤을 제거하여(슈크레이트 음이온 생성) 포타슘 슈크레이트 이온 콤플렉스가 형성되어야 한다. 이 중간체가 지방산 메틸에스테르와 트랜스에스테르화 반응을 하여 슈크로오스 지방산 에스테르가 생기고 유리된 메톡사이드 음이온이 연속적으로 슈크레이트 음이온을 형성시킨 후 트랜스에스테르화가 일어나 슈크로오스 지방산 폴리에스테르가 만들어진다. 따라서 촉매에 의해 슈크레이트 음이온이 형성되는 것은 초기반응 속도에 지대한 영향을 미치는 인자임과 동시에 슈크로오스 지방산 폴리에스테르 합성반응의 레이트 리미팅 스텝으로 작용하는 것이다.

기존방법에 의하면 포타슘카보네이트를 넣어준후 환류를 시키지 않으므로 메톡사이드 음이온이 제대로 형성되지 않을 가능성이 있고, 따라서 포타슘 슈크레이트의 생성이 줄어들게 된다. 또한 미량의 수분이 존재하게 되면 경화가 일어나 최적량의 촉매수준을 유지할 수 없으며 점도 증가로 인해 반응물들간의 접촉이 저해되어 반응성이 떨어지게 된다. 또한 촉매를 가열에 의해 용융시켜 슈크로오스로부터 슈크레이트 이온을 생성시키는 경우에는 가열(150℃ 이상)에 의한 슈크로오스의 열변성도 불가피하여 제조수율에 영향을 주게 된다.

따라서 이러한 단점을 보완하여 본 발명에서는 촉매를 메탄올에 혼합하여 슈크로오스, 지방산 알칼리염과 함께 환류시킴으로 메톡사이드 음이온의 생성을 활발히 하고 이것이 슈크로오스에 작용하여 슈크레이트 음이온이 쉽게 생성되도록 함으로써 반응초기의 반응속도를 충분히 높일 수 있게 하였다. 또한 포타슘 슈크레이트 콤플렉스가 형성된후 생성된 부산물 및 첨가한 메탄올을 완전히 제거하고 지방산 메틸에스테르를 첨가하여 반응을 진행시킴으로, 지방산 메틸에스테르가 기존에 첨가한 포타슘카보네이트와 반응하여 일부 경화되는 현상을 방지할 수 있음과 동시에 그로인한 지방산 메틸에스테르의 양적 손실도 방지할 수 있고, 저온에서 슈크로오스로부터 슈크레이트 이온을 형성시킴으로 열에 의한 슈크로오스의 열변성도 피할 수 있다. 이와같은 방법으로 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하는 경우 약 2시간만의 반응으로 98% 이상의 수율로 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 얻게 되어 기존의 방법에서 보다 반응시간을 3시간 단축시킴과 동시에 그에 따른 에너지소비도 현격히 줄일 수 있는 장점이 있는 것이다.

따라서, 본 발명에 의하여 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 제조하는 경우에는 지방산 알칼리 염을 메탄올에 용해시켜 슈크로오스와 혼합시킴으로 가열에 의해 지방산 알칼리 염을 용융시킬 경우에 슈크로오스의 열변성을 방지할 수 있고, 동시에 가열에 필요한 시간 및 에너지를 절약할 수 있으며, 메탄올을 환류시켜 포타슘 카보네이트로부터 메톡사이드 음이온의 생성을 발히 하여 슈크로오스로부터 효과적으로 슈크레이트 음이온이 형성될 수 있게 하였다. 또한 슈크레이트 이온이 형성된후 생성된 부산물 및 넣어준 메탄올을 완전히 제거하고 지방산 메틸 에스테르를 넣어줌으로 지방산 메틸 에스테르가 기존에 첨가한 포타슘 카보네이트와 반응하여 경화함으로 인해 야기되는 양적 손실 및 점도증가로 인한 반응성 저하

등을 방지할 수 있다. 기존의 방법과 개량된 본 발명의 수율 비교실험 결과를 표 1에 나타내었으며, 또한 반응성 비교실험 결과를 첨부한 도면과 표 2에 나타내었다.

본 발명의 제조공정을 간단히 소개하면 다음과 같다.

대두유 지방산 메틸에스테르를 95% NaOH로 검화하여 조지방산 소듐염을 얻고 이것을 건조후 데시케이터에 보관하여 사용한다. 제조한 지방산 포타슘염과 슈크로오스, 포타슘카보네이트 반응기에 넣고 무수 메탄올과 함께 교반한다. 반응물의 온도를 상승시켜 메탄올을 30-60분간 환류시킨후 반응물 온도 25-45℃, 진공도 20-80mmHg, 교반속도 250-350rpm의 조건에서 90% 이상의 메탄올을 제거하고, 반응물 온도 45-65℃, 진공도 0-25mmHg, 교반속도 350-550rpm의 조건으로 잔존하는 메탄올을 제거하고, 여기에 대두유 지방산 메틸에스테르를 넣어준 후 0.5-3℃/min의 속도로 반응물의 온도를 110-150℃까지 올린후, 20mmHg 이하의 진공도에서 약 1-3시간 반응시킨다. 반응이 끝난 반응물을 메탄올을 사용하여 세척하고, 불용성부분을 과량의 핵산에 용해시킨후, 활성탄을 사용하여 탈색시키고 여과한다. 여과한 핵산층을 증류시켜 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 얻는다.

[표 1]

방 법	수 율 (%)				D.S.*
	1차	2차	3차	평 균	
미국특허 3,963,699	92.1	91.8	92.6	92.2	7.1
미국특허 4,334,061	97.3	94.4	92.7	94.8	7.2
미국특허 4,518,772	87.9	88.1	88.4	88.1	6.5
본 발명의 방법	97.5	98.4	98.1	98.0	7.8

*D.S. : Degree of Substitution(치환도)

[표 2]

방 법	반 응 시 간 (hr)		
	0	1	2-8
USP 3,963,699	-	+	-
USP 4,334,061	-	+	-
USP 4,518,772	-	+	-
본 발 명	-	-	-

+ 미반응 SUCROSE 검출됨

- 미반응 SUCROSE 미검출됨

[실시예 1]

- 300ml 용량의 둥근 플라스크에 16.26g의 지방산 메틸에스테르를 담고 2.31g의 95% NaOH를 20ml의 메탄올에 녹여 첨가한다. 이러한 반응물을 70℃에서 질소 충전하에 30분동안 환류하여 검화시킨다. 반응이 끝나면 반응물을 50ml의 메탄올에 녹이고, 여기에 50ml의 핵산을 첨가하여 미반응 불순물을 분리, 제거한다. 이러한 분리를 2회 반복한후 메탄올 층을 모아 1g의 소듐 설페이트(sodium sulfate)를 첨가하여 수분을 제거하고 여과지로 여과한후 메탄올을 증발시켜 정제된 지방산 소듐염 16.7g을 얻는다.
- 지방산 소듐염 16.7g과 80-120mesh 슈크로오스 25g, 80-120mesh 포타슘카보네이트 0.5-2g을 1L 반응기에 넣고, 무수 메탄올 100g을 첨가하여 일정시간 교반하여 첨가한 포타슘 카보네이트가 슈크로오스와 완전히 반응하여 전량 포타슘 슈크레이트 복합체로 전환되게 하고 초기 반응물을 균일한 혼합액으로 만든다.
- 오일배스에 의해 반응기 내부의 온도를 상승시켜 메탄올을 5-30분간 환류시킨다. 재환류후에 반응기 내부의 압력을 20-60mmHg로 유지하고, 반응물을 250-350rpm 정도로 교반하여 메탄올의 90% 이상을 제거한다. 그후 다시 반응기 내부의 압력을 0-25mmHg로 유지하고 연속적으로 350-550rpm 정도로 교반하여 반응물 내의 메탄올을 완전히 제거한다.
- 메탄올을 제거한후에 177.5g의 대두유 지방산 메틸에스테르를 반응기 내에 첨가하여 슈크로오스와 지방산 메틸에스테르의 당량비율 1 : 8.2로 하고, 온도를 분당 15℃의 속도로 80-130℃까지 올린후, 약 1-3시간동안 10mmHg 이하의 진공도를 유지하면서 연속적으로 반응시킨다.
- 반응이 끝난 반응물을 15-20℃까지 냉각시킨후 반응물의 2-3배의 메탄올로 0-4℃에서 수차례 세척하고, 메탄올에 불용성인 부분을 침전시킨 후 침전된 부분을 4-5배의 핵산으로 용해시킨다. 여기에 활성탄 약 10-30g을 첨가하여, 30분동안 교반하고 탈색하고, 여과지를 사용하여 여과한다. 여과된 핵산층을 증류시켜 슈크로오스 지방산 폴리에스테르를 얻는다. 이때 수율은 98%였으며 평균 D.S는 7.8이었다.

[실시예 2]

- 실시예 1의 방법에서 NaOH 대신 KOH를 사용하여 지방산 포타슘염을 얻는다.
5. 실시예 1의 방법에서 지방산 포타슘염의 양을 17.6g으로 변경하여 제조한다.

[실시예 3]

1-3. 실시예 1과 동일하게 실시한다.

4. 메탄올을 제거한후에 29.6g의 대두유 지방산 메틸에스테르를 반응기 내에서 온도를 1.5℃/min의 속도로 80-130℃까지 올린후, 상압에서 30분간 반응시키고, 30분후 다시 147.9g의 대두유 지방산 메틸에스테르를 첨가한후 10mmHg 이하의 진공도를 유지하면서 교반속도를 450-850rpm으로 하여 연속적으로 1-2시간 동안 반응시킨다.

5. 실시예 1과 같이 실시한다.

[실시예 4]

1. 실시예 1과 동일하게 수행한다.

2. 실시예 1의 2항에서 포타슘 카보네이트 0.5-2g을 첨가하기 이전에 메탄올에서 5-60분간 환류시킨 후 포타슘 카보네이트가 용해된 메탄올을 첨가하여 반응시킨다.

3-5. 실시예 1과 동일하게 수행한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

슈크로오스와 대두유 지방산 메틸에스테르를 균일계에서 반응시킴에 있어서, 슈크로오스, 지방산 알칼리염, 포타슘 카보네이트를 동시에 메탄올에 녹여 환류시킨후, 반응물 완전 용융시 메탄올을 제거한후 지방산 메틸에스테르를 첨가함을 특징으로 하는 슈크로오스 지방산 폴리에스테르의 제조방법.

도면

도면 1

